

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-071966

(43)Date of publication of application : 28.04.1983

(51)Int.Cl.

C09D 3/81

(21)Application number : 56-170072

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 26.10.1981

(72)Inventor : TANIGUCHI EIJI
MOROZUMI KENICHI
TORIMITSU SHIICHI

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled natural drying type composition, obtained by copolymerizing a specific acrylic monomer with a chlorinated polyolefin under specified conditions, capable of giving coating films having improved appearance, adhesion, storage stability, etc., and usable for polyolefin resins.

CONSTITUTION: A coating composition obtained by solution polymerizing (A) an acrylic monomer containing 70wt% or more methyl methacrylate with (B) a chlorinated polyolefin having 20W40 chlorination degree at (98/2)W(30/70) weight ratio of nonvolatile contents between the components (A) and (B) in a solvent, e.g. toluene, in the presence of a polymerization initiator, and if necessary adding a solvent, pigment, etc. thereto.

EFFECT: Improved solvent, abrasion and weather resistance and storage stability for a long term.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—71966

⑬ Int. Cl.³
C 09 D 3/81

識別記号

庁内整理番号
6516—4 J

⑭ 公開 昭和58年(1983)4月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 被覆用組成物

⑯ 特 願 昭56—170072

⑰ 出 願 昭56(1981)10月26日

⑱ 発 明 者 谷口英二

市原市千種海岸2—1東レ株式
会社千葉工場内

⑲ 発 明 者 両角謙一

⑳ 発 明 者 鳥光試一

市原市千種海岸2—1東レ株式
会社千葉工場内

㉑ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称 被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

ノナルメタクリレートを70重量%以上含有するアクリル系単量体(I)と塩素化度20~40である塩素化ポリオレフィン(II)の重量比が(I)/(II)=98/2~30/70の範囲で、該アクリル系単量体を該塩素化ポリオレフィンの存在下で共重合して得られる被覆用組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は常温乾燥型で外観、付着性、耐溶剤性のすぐれた塗膜を与えるポリオレフィン系樹脂用の被覆用組成物に関するものである。

近年、自動車部品や家庭用電化製品の材料と各種プラスチック類が使用されるようになり、これらの成型品は装飾および保護を目的とした塗装をされるものが増加してきた。ABSなど従来からこの用途に多く使用されてきた成形用樹脂の場合には、塗料や希釈溶剤を適宜選択することによつて、ワンコート仕上げて実用性の

ある塗膜が得られているが、ポリオレフィン系樹脂成型品の場合、実用性のある塗料用組成物がみあたらないのが現状である。これはポリオレフィン系樹脂が無極性であり従来の塗料組成物はほとんど親和性がなく、付着性を示さないことに起因している。付着性をあげるため、ポリオレフィン系樹脂成型品の表面に火炎処理やクロム酸処理を施し、表面を活性化する方法が知られているが、これらの方法は工程が複雑で余分な設備を必要とし、また成型品の形や大きさ、樹脂中に含まれる顔料、添加剤などの影響により、表面処理効果にバラツキが存在するため、これらの利用はかなり限定されたものにならざるを得ない。また無処理のポリオレフィン樹脂に対する被覆組成物としてはポリオレフィン樹脂に対して強い付着力を持つ塩素化ポリオレフィン樹脂や環化ゴム、塩ビ樹脂などが使用されているが、これらの組成物は塗膜硬度、耐候性、耐溶剤性などが不良でありワンコート仕上げでは実用的塗膜性能を有さず、一般的には別塗料

を上塗りする上塗り工程が必要とされる。また上記欠点を解消するため、アクリル樹脂などの耐候性、耐溶剤性良好な樹脂を塩素化ポリオレフィン等と混合して使用方法が検討されているが、塩素化ポリオレフィンとアクリル樹脂などの塗料用樹脂とは相溶性が悪く、塗膜外観の不良などの点で問題があり、塗膜外観を良くしようと思えば塩素化ポリオレフィンの使用量に制限があり、付着性に問題が生じるというように、塗料中に塩素化ポリオレフィンを配合するワンコート仕上げのものでは、塗膜外観と付着性のバランスの良好な塗膜は得られないのが現状である。

この問題を解消する目的で新しい被覆用組成物を本発明者は先に提案した。

しかしながら、この方法は塩素化ポリオレフィン存在下で塩基性窒素含有アクリル系単量体およびその他共重合可能な単量体を重合して得られる共重合体組成物(I)と1分子当り2個以上のエポキシ基を有する化合物(II)からなる被覆組成物である。

- 3 -

成物である。

本発明で使用されるアクリル系単量体(I)は、共重合組成物の骨格を成すものであり、塗膜の硬度、耐溶剤性、耐候性、耐摩耗性などに大きく影響する成分であり、メチルメタクリレートと70%以上含有することを必要とする。これにより少ない場合には硬度、耐溶剤性等が不良になり、ワンコート仕上げでの実用的な塗膜は得られない。

またメチルメタクリレートに共重合可能な単量体としては、アクリル酸またはメタクリル酸と1価の脂肪族アルコールとのエステル、例えばnブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレートがあり、またアクリル酸、メタクリル酸等がある。

特にラウリルメタクリレートやステアリルメタクリレートは、塗膜の外観や耐摩耗性に良い影響を与えるし、少量のアクリル酸、メタクリル酸等を加えると共重合組成物の顔料分散性を

- 5 -

成物で、この方法により付着性、塗膜外観、耐溶剤性のすぐれた塗膜が得られるが、使用直前に(I)と(II)を配合しなければならない2液型であるため、通常の自然乾燥型の1液型に比べ作業しづらいこと、塗膜外観などが必ずしも十分でなく、また組成物の長期保存安定性にも多少問題があった。

そこで本発明者はさらに研究を重ねた結果、特定のアクリル系単量体と特定の塩素化ポリオレフィン、ならびに特殊の製法を組合せることによつて今までに得られなかつた付着性、塗膜外観、耐溶剤性、耐候性、保存安定性等のバランスの取れた1液型のワンコート仕上げのポリオレフィン樹脂用の被覆用組成物を見出した。

すなわち本発明はメチルメタクリレートと70重量%以上含有するアクリル系単量体(I)と塩素化度20~40である塩素化ポリオレフィン(II)の重量比が(I)/(II)=98/2~30/70の範囲で、該アクリル系単量体を該塩素化ポリオレフィンの存在下で共重合して得られる被覆組成

- 4 -

物に効果がある。

塩素化ポリオレフィン(II)は共重合体組成物のポリオレフィン系樹脂に対する付着性に関与する成分であり、塩素化度が20~40の範囲、好ましくは25~35の範囲の塩素化ポリオレフィンが使用される。

塩素化度が低すぎる場合、および高すぎる場合には、塗膜外観と付着性の良好なバランスが得られず、本発明の効果が得られにくい。

アクリル系単量体(I)と塩素化ポリオレフィン(II)は不揮発分重量比で(I)/(II)=98/2~30/70の範囲、好ましくは95/5~50/50の範囲で使用される。被塗物であるポリオレフィン系樹脂の種類や、塗膜に要求される性能のちがいににより上記範囲内で自由に選ぶことができる。

アクリル系単量体(I)は塩素化ポリオレフィン(II)の存在下の溶液重合によつて重合される。

溶剤としてはトルエンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、四塩化炭素

- 6 -

などの塩素系溶剤などがあり、これらのうち少なくとも一種以上の溶剤の存在下に過酸化係および/またはアゾビス系などの重合開始剤を使用して重合される。塩素化ポリオレフィン(II)は重合初期に重合槽内に仕込み、アクリル系単量体(I)と重合開始剤を徐々に加えて加熱し重合するのを原則とするが、場合によつては一部を重合途中で仕込んで差しつかえない。又、最初に塩素化ポリオレフィンを開始剤とともに仕込み、塩素化ポリオレフィンを一部活性化させた後、アクリル系単量体を添加する方法も有効である。

本発明の組成物に必要なれば溶剤、顔料、その他の添加物を加えて、被塗物に塗布することができる。組成物はそのまま付着性、外観、耐溶剤性などのすぐれた塗膜性能を与えるが、さらに必要ならば少量の塩素化ポリオレフィン樹脂や、環化ゴム、その他石油樹脂などの付着性向上が期待される樹脂や、さらに高度な性能が期待できるアクリル系樹脂等を加えてもさし

- 7 -

く使用され、それ自身でワンコート仕上げで良好な塗膜を得られるが、場合によつては下塗りとして使用され、別の樹脂を上塗りとして塗装したり、又は別の樹脂を下塗りとし、本組成物を上塗りとして使用しても差しつかえない。

本発明の効果を明らかにするため、その実施例を以下に示す。

実施例 1

冷却器、温度計、かくはん機を備えたフラスコ中にハードレン-13 L L B (東洋化成株式会社製塩素化ポリプロピレン、塩素化度、ハードレン-15L(東洋化成株式会社製塩素化ポリプロピレン、塩素化度30.4(揮発分10%)26、不揮発分30%)100部、トルエン100部、62部、メチルメタクリレート84部、nブチルメタクリレート15部、メタクリル酸1部、過酸化ベンゾイル1部を仕込み、95℃でかくはんする。4時間目、6時間目、8時間目、10時間目にアゾビスイソブチロニトリルを0.5部ずつ加え、合計12時間で重合を終了し、組成物(A)を得た。組成物はほぼ透明で、均一であり、不揮発分は39.7%であ

つかえない。塗布された塗膜は常温で、または必要に応じて比較的低温で加熱されることにより乾燥され塗膜となる。

本発明の方法によつて、従来相溶性が比較的不良であつたアクリル系共重合体と塩素化ポリオレフィン樹脂が、塩素化ポリオレフィンの一部にアクリル系単量体あるいは共重合体が一部結合すると考えられ、そのために塩素化ポリオレフィンとアクリル系共重合体からなる組成物の親和性が大幅に改良され、自然乾燥型で、高度な塗膜性能を有する組成物が得られる。

さらに本発明はポリオレフィン系樹脂との付着性にすぐれ、外観、硬度、耐アルコール性、耐ガソリン性などの耐溶剤性、耐摩耗性、耐候性などのすぐれた塗膜をワンコート仕上げで提供することができる。また長期貯蔵安定性も良好であり、1液の自然乾燥型として使用されるため2液の硬化型のものに比べはるかに取扱いが容易である。

また、ポリオレフィン系樹脂の塗装に好まし

- 8 -

つた。この組成物をシンナーで希釈し、市販のポリプロピレン樹脂板にスプレー塗装し、23℃で7日間放置後塗膜試験を行なつた。乾燥塗膜は付着性、光沢平滑性にすぐれ、硬度、耐溶剤性、耐候性などの諸性能も良好であつた。結果を第1表に示す。

実施例 2

実施例1と同様のフラスコ中にハードレン-15 L L B (東洋化成株式会社製塩素化ポリプロピレン、塩素化度30、不揮発分30)42部、スーパークロン803 M (山陽国策バルブ株式会社製塩素化ポリプロピレン、塩素化度30、不揮発分30)42部、トルエン94部、過酸化ベンゾイル1部を仕込み、95℃で2時間かくはんする。その後メチルメタクリレート90部、ラウリルメタクリレート5部、ステアリルメタクリレート5部、過酸化ベンゾイル1部の混合物を3回に分割し、5時間で添加する。添加終了後2時間後に過酸化ベンゾイル1部を再添加し、

さらに4時間かくはんし、重合を終了し、組成物(D)を得た。組成物はほぼ透明で均一であり、不揮発分は44.9%であつた。この組成物をシンナーで希釈し、市販のポリプロピレン樹脂板にスプレー塗装し、実施例1と同様の試験を行なつた。乾燥塗膜は付着性、平滑性にすぐれ、硬度、耐溶剤性、耐摩耗性などの諸性能も良好であつた。結果は第1表に示す。

比較例1

実施例1と同様のフラスコ中にハードレン13LLB200部、ハードレン15-L200部、メタクリル酸10部、過酸化ベンゾイル0.5部を仕込み95℃でかくはんする。4時間目、6時間目、8時間目、10時間目にアゾビスイソブチロニトリルを0.5部ずつ加え、合計12時間で反応を終了し、組成物(C)を得た。組成物はほぼ透明で均一であり、不揮発分は24.4%であつた。この組成物を用いて実施例1と同様の試験を行なつた。乾

燥塗膜は硬度が不足し、耐ガンリン性、耐候性など諸性能も不良であつた。結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1と同様のフラスコにトルエン62部、メチルメタクリレート84部、nブチルメタクリレート15部、メタクリル酸1部、過酸化ベンゾイル1部を仕込み95℃でかくはんする。4時間目、6時間目、8時間目、10時間目にアゾビスイソブチロニトリルを0.5部ずつ加え合計12時間で重合を終了した。これにハードレン-13LLB100部、ハードレン-15L100部を混合し、組成物(D)を得た。組成物は不透明、不均一で不揮発分は39.9%であつた。この組成物を用いて実施例1と同様の試験を行なつた。乾燥塗膜は平滑性、光沢などが不良であり、付着性のバラツキも見られた。結果を第1表に示す。

- 11 -

- 12 -

| 項目 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 |
|------------------------|------|------|------|------|
| 組成物の状態 | ○ | ○ | ○ | ×× |
| 組成物の保存安定性 | ○ | ○ | ○ | ×× |
| 付着性 (ペン目、セテックはくり) | ◎ | ◎ | ○ | △ |
| 塗膜外観 | ◎ | ○ | ○ | ×× |
| 光沢 (60°鏡面反射) | 80 | 78 | 70 | 52 |
| 鉛筆硬度 | H | 2H | HB | H |
| 耐ガンリン性 (30分浸漬) | ◎ | ○ | ×× | △ |
| 耐メタノール性 (ラビング100回) | ○ | ◎ | △ | △ |
| 耐摩耗性 (RCA摩耗試験機) | 75 | 110 | 40 | 70 |
| 耐候性 (S-W-O-M 200hr) | ○ | ○ | × | △ |

評価基準は ◎ 良好
○ ほぼ良好
△ やや不良
× 不良
×× 非常に不良

第 1 表

特許出願人 東レ株式会社